6. Die einfach gechlorte Niceinsäure von St. Evre ist Chloroxyphensäure und das erste Glied einer Reihe gechlorter aus der Oxyphensäure entstehender Producte, von welchen das Chloranil das letzte ausmacht.

7. Durch die Entdeckung der Oxyphensäure ist die hypothetische *Niceinsäure* von St. Evre*) und das *acide phenylique* von Laurent**) aufgefunden worden.

Vorstehende Untersuchung ist bis auf einige Elementaranalysen im Laboratorium des Herrn Prof. Erdmann zu Leipzig ausgeführt worden. Der Gegenstand der nächsten Abhandlung: „Ueber die Farbstoffe des Gelbholzes“ wird die Untersuchung der *Rufimorinsäure* und ihrer Zersetzungsproducte sein.

XVI.

Einwirkung der Rothglühhitze auf Alkohol und Essigsäure.

Von

Marcellin Berthelot.

(*Annal. de chim. et de phys.* Novembr. 1851, 295.)

Die Destillation organischer Körper mit hohem Aequivalent bei Rothglühhitze erzeugt zwei Reihen von Körpern. Die einen sind nur gewissen Körpern eigenthümlich, die anderen finden wir unter den Zersetzungsproducten der meisten Körper. Die letzteren treffen wir vorzüglich reichlich im Steinkohlentheer an: Es sind Naphthalin, Benzin, Phensäure u. s. w., sie sind von Essigsäure und von verschiedenen Kohlenwasserstoffen begleitet. Diese pyrogenen Stoffe bilden sich allgemein bei sehr complexen Verbindungen.

*) Dies. Journ. XLVI, 453.

**) *Compt. rend. des trav. de Chim.* 1849, p. 377 u. Liebig u. Kopp's Jahresbericht 1849, p. 457.

Ich hielt es für wichtig, sie in den Producten aufzusuchen, welche bei Rothglühhitze aus Dämpfen von einfacher Formel, und niedrigem Atomgewicht erzeugt würden. Diese Untersuchung bietet ein ganz besonderes Interesse dar: Die Formeln dieser pyrogenen Stoffe sind complex, ihr Aequivalent ist ziemlich hoch; es scheint mir demnach von Interesse, zu untersuchen, ob die Destillation wenig complexer Körper dieselben Producte erzeugt. Ein einfaches Gesetz der Ableitung würde in diesem Falle ihre Bildung nicht erklären können.

Zu diesem Studium erwählte ich Alkohol und Essigsäure. Das Naphtalin, bereits von Priestley und von Vauquelin bei der Destillation des Alkohol beobachtet, wurde von Sausure bestimmt bei dieser Zersetzung nachgewiesen. Thenard beschäftigte sich auch mit dem Studium des krystallinischen Productes, welches der Alkohol lieferte. Reichenbach bezeichnete zuerst den unter diesen Verhältnissen gebildeten krystallinischen Körper als identisch mit dem Naphtalin. Regnault hat das Naphtalin bei der Zersetzung der holländischen Flüssigkeit durch Kalk gefunden.

1. Zersetzung des Alkohols.

Ich liess ohgefähr 150 Grm. Alkohol von 40° durch eine Porcellanröhre gehen, welche mit Bimsstein gefüllt und in einer Länge von 4—5 Decimeter bis zum Rothglühen erhitzt war. Die Producte wurden in eine Reihe abgekühlter Flaschen geleitet. Das eine Gefäss enthielt rauchende Salpetersäure; es war so vorgerichtet, dass die salpetrigen Dämpfe den Kork nicht berühren konnten. In den übrigen war Wasser und verschiedene Reagentien.

Nach vollendeter Operation fand ich folgende Körper erzeugt:

1. Naphtalin. — In der zweiten abgekühlten Flasche fanden sich dünne, farblose Blättchen condensirt, die bei gewöhnlicher Temperatur in einer verschlossenen Röhre flüchtig waren. Sie besitzen im höchsten Grade den Geruch des Naphtalins und schmelzen zwischen 75 und 80 Grad. Diese Characterere lassen, glaube ich keinen Zweifel über die Erzeugung des Naphtalins übrig.

2. Benzin. — Die Salpetersäure war grün geworden, und wurde durch Wasser gefällt. Sie besitzt, wie die 5 oder 6 folgenden Waschflaschen einen starken Geruch nach bittern Mandeln. Diess ist bekanntlich der Geruch des Nitrobenzin's.

Ich benutzte diesen Körper zur Darstellung des Anilins. Zu diesem Zweck verdünnte ich die obige Säure mit ihrem 3 bis 4fachen Volumen Wasser, sammelte den erhaltenen Niederschlag auf einem Filter, löste ihn wiederum in etwas Aether und verdampfte die Lösung im Wasserbad. Ich erhielt so ein Gemisch einer festen krystallinischen Substanz und einer röthlichen Flüssigkeit, welche einen deutlichen Geruch nach bittern Mandeln besass. Das Ganze wurde wiederum in ein Wenig Alkohol gelöst und mit einem Stück Zink und einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure nach der Methode von Hofmann in Berührung gebracht. Der entwickelte Wasserstoff reducirte die Nitroproducte und verwandelte sie in entsprechende Basen. Nach beendigter Gasentwicklung, war die Flüssigkeit sehr dunkel geworden. Ich verdünnte sie mit Wasser, und fügte so viel Ammoniak hinzu bis gefälltes Zinkoxyd zum Vorschein kam. Die filtrirte Flüssigkeit war fast farblos und besass den Geruch des Anilins; etwas angesäuert gab sie mit Chlorkalk die für das Anilin charakteristische violette Färbung.

Diese Thatsachen, nämlich der Geruch, die Eigenschaften des Nitrobenzins, und die Erzeugung des Anilins, stellen die Gegenwart des Benzins in den Zersetzungsproducten des Alkohols ausser Zweifel.

Der feste Körper, welcher das Nitrobenzin begleitet, scheint Nitro-Naphtalin zu sein. Um dieses zu beweisen, genügt es, daraus Naphtalidam zu erzeugen. Zu diesem Zweck nimmt man einen Theil der alkoholischen Lösungen der Nitroproducte und behandelt ihn kochend mit Schwefelwasserstoffammoniak, bis sich Schwefel ausscheidet. Die filtrirte und mit einer Säure gesättigte Flüssigkeit besitzt den stinkenden Geruch des Naphtalidams. Der andere Theil der Flüssigkeit, der mit Wasserstoffgas in statu nascenti in Berührung war, bietet nach dieser Behandlung den eigenthümlichen Dichroismus dar, welcher den verdünnten Lösungen dieses Alkaloids eigenthümlich ist. Die dunkle Färbung, welche die Flüssigkeit annimmt, scheint von diesem Körper herzuführen, der so schnell an der Luft veränderlich ist. Ohne

Zweifel erzeugt die Fällung des grösseren Theils desselben bei Zusatz von Wasser, dann von Ammoniak die Färbung.

Man findet einen neuen Beweis der Existenz des Naphtalins in diesen verschiedenen Anzeichen (Geruch, Dichroismus, die den Lösungen des Naphtalidams eigenthümliche Färbung; Gegenwart einer festen Substanz in den Nitroproducten.)

3. Phensäure. — Das in den ersten Flaschen ausgeschiedene Naphtalin ist mit einem bräunlichen Oele verunreinigt und von einer ansehnlichen Menge einer wässrigen Flüssigkeit begleitet. Diese Flüssigkeit wird abgossen und das Naphtalin nebst dem Oel in Aether aufgelöst. Durch freiwilliges Verdampfen der Lösung in einer Schale, verschwand das Naphtalin vollständig. Das zurückgebliebene Oel wurde wieder in Aether gelöst und im Wasserbade nach Zusatz eines kleinen Stücks Soda verdampft. Dieser Zusatz soll die Phensäure binden. Ich behandelte den Rückstand mit rauchender Salpetersäure, um die Phensäure in Pikrinsäure zu verwandeln. Nach dem Verdampfen zur Trockne fügte ich etwas Wasser zu, liess kochen und filtrirte. Die so erhaltene noch saure Flüssigkeit, besitzt einen bitteren Geschmack und giebt mit salpetersaurem Kali einen gelben, krystallinischen in Wasser fast unlöslichen Niederschlag, der sich durch Zusatz von Alkohol vermehrt; dieses ist pikrinsaures Kali.

Die wässrige, aus den Flaschen abgossene Flüssigkeit, greift die Haut an und trocknet sie aus; sie gab auf einem mit Salzsäure befeuchteten, dann getrocknetem Fichtenspan eine etwas zweifelhafte, bläuliche Färbung. Diese Flüssigkeit liefert ebenfalls mit Salpetersäure Pikrinsäure. Ich erhielt also drei Reactionen, welche der Phensäure eigen sind.

Zufolge dieser Versuche kommt in den Destillationsproducten des Alkohols ein Oel vor, was die nämliche Flüchtigkeit wie das Naphtalin besitzt, und von diesem beständig begleitet ist. Es löst sich in Aether und Wasser, greift die Haut an, wird vom Natron gebunden und giebt mit Salpetersäure Pikrinsäure. Diese drei Charactere scheinen mir die Gegenwart der Phensäure zu beweisen.

4. Essigsäure(?) und Aldehyd. — Das Wasser der ersten Flasche ist stark sauer, ohne Zweifel durch Essigsäure. Mit einem Ueberschuss von Alkali gesättigt, erzeugt sich an der Luft

ein Harz von Karamelgeruch; die ersten Destillationsproducte der alkalischen Flüssigkeit liefern nach dem Behandeln mit kochender Salpetersäure, Essigsäure; es sind diess zwei Charaktere des Aldehyds. Es lässt sich auch am vordern Theil der Porcellanröhre ein starker Geruch nach Aldehyd wahrnehmen, welches eines der ersten Producte der Zersetzung zu sein scheint.

5. Verschiedene Körper. — Andre weniger bekannte Substanzen entstehen bei dieser Destillation.

a) Die letzten Bimssteinstücken sind ganz mit Kohle bedeckt und der auf die Porcellanröhre folgende Vorstoss enthält eine gelbliche Substanz; diese ist in Aether löslich und färbt denselben gelb mit blauem Reflex. Diese Eigenschaften finden sich in den letzten flüchtigen Producten des Steinkohlentheeres.

b) Bei der Behandlung des dem Naphtalin anhängenden Oeles (Phensäure) mit Salpetersäure, bildet sich ein braunrothes Product, welches in Wasser unlöslich ist und einen moschusartigen Geruch besitzt. Stoffe, welche diesen Geruch besitzen (künstlicher Moschus), werden durch Einwirkung der Salpetersäure auf Bernsteinöl und verschiedene andre empyreumatische Oele erhalten.

c) In einer Kaliauflösung, welche sich in einer Condensationsflasche vor der Salpetersäure befand, hatte sich eine bemerkenswerthe Menge (mehr als 1 Grm.) einer gelbröthlichen Substanz von stinkendem, knoblauchartigen Geruche abgesetzt. Ich habe diesen Geruch in den Oelen des Holzgeistes wieder gefunden. Dieser Körper scheint ein Gemisch zweier Producte zu sein, von denen das eine flüchtig ist. Mit Salpetersäure giebt er ein fixes, geruchloses, krystallinisches Nitroproduct, welches bei 60° eine unvollkommene Schmelzung erleidet; diese letztere Thatsache deutet noch auf ein Gemenge.

6. Gas. — Die bei der Destillation erzeugten Gase haben einen starken, widrigen Geruch; sie enthalten suspendirt einen festen zuerst weissen, beim Ende der Destillation gelben Stoff. Die Gase sind während der Dauer des Versuches fast beständig von derselben Mischung. Sie enthalten ohngefähr ein Drittel ölbildendes Gas, eine kleine Menge Wasserstoff und Kohlenoxyd, und wahrscheinlich Sumpfgas. Um die Gegenwart der beiden ersten Gase nachzuweisen, genügt es, die Mischung über Salz-

wasser mit Chlor dem zerstreuten Tageslichte dann dem Sonnenlichte auszusetzen. Das Kohlenoxyd ist das einzige brennbare Gas, welches unter diesen Bedingungen zu widerstehen scheint. — Ich konnte in der That die Löslichkeit des Zurückgebliebenen in dem ammoniakalischen Kupferchlorür nachweisen, und fand nicht, dass sich während der Einwirkung des Chlors Kohlensäure gebildet hätte. Bei dieser Einwirkung erzeugt sich eine grosse Menge Kohlenstoffsesquichlorür, was das ölbildende Gas charakterisirt.

Diese Substanzen sind es, welche ich bei der Zersetzung beobachten konnte. Die relativen Mengen derselben vermochte ich nicht zu bestimmen. Trotz eines Systems von vierzehn Waschflaschen, von denen mehrere abgekühlt sind und verschiedene Reagentien enthalten, bleibt das Gas rauchend. Es setzt sich in den Flaschen erst nach einigen Minuten der feste Körper ab, welcher im Gas suspendirt enthalten ist.

II. Zersetzung der Essigsäure.

330 Grm. krystallisirtes essigsaures Bleioxyd wurde in einer Retorte mit einer hinreichenden Menge Schwefelsäure übergossen und aus dem Sandbad abdestillirt bis die Masse schwarz zu werden anfang. Bei dieser Operation geht der grösste Theil der Essigsäure unverändert durch die Porcellanröhre. Diess wurde schon von Trommsdorff nachgewiesen.

1. Das *Naphtalin* condensirt sich nur in der am Ende des Apparates befindlichen, abgekühlten U förmigen Röhre. Sein Ansehen und sein Geruch lassen es nicht vorkehnen.

2. Es ist verunreinigt mit einem bräunlichen Oel, welches wie das analoge Alkoholproduct behandelt, Spuren pikrinsauren Kali's liefert (gelben bitteren Niederschlag, durch salpetersaures Kali in einer schwach sauren Flüssigkeit erzeugt). Diese Charaktere deuten auf die *Phensäure*. Man findet sie auch in geringer Menge in der in den beiden ersten Flaschen condensirten Flüssigkeit.

3. *Benzin*. — Die in dem Condensationsgefässe befindliche Salpetersäure wird durch Wasser gefällt. Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, er hat einen deutlichen Geruch nach bitteren Mandeln. Die für das Anilin charakteristische

Färbung zeigte sich, wenn auch wenig deutlich. Es war demnach Benzin.

Das Nitrobenzin scheint noch von Nitro-Naphtalin begleitet zu sein; denn die alkoholische Auflösung der Nitroproducte, mit Zink behandelt, war, wie beim Alkohol, stark gefärbt und besass nach der Entfärbung durch Wasser und Ammoniak den Dichroismus der verdünnten, Naphtalidam enthaltenden Flüssigkeiten.

4. *Aceton.* — Die Flüssigkeit der beiden ersten Flaschen, welche hauptsächlich aus Essigsäure bestand, wurde aus dem Wasserbade destillirt. Das Destillat wurde mit kohlensaurem Natrongesättigt und von Neuem im Wasserbade destillirt. Ich erhielt einige Grammen einer Flüssigkeit, welche Aceton zu sein schien. Die Bildung dieses Körpers unter diesen Bedingungen wurde bereits von Pelouze und Liebig nachgewiesen. Diese Flüssigkeit enthält keine Spur Benzin, aber durch Behandlung mit Salpetersäure entwickelt sich daraus ein moschusartiger Geruch.

5. *Verschiedene Stoffe.*

a) Der Vorstoss und das Ende der Porcellanröhre enthielt einen festen gelbweissen Körper, dessen ätherische Auflösung keinen Dichroismus zeigte.

b) Obiges moschusartige Product.

6. Die Gase haben denselben widrigen Geruch wie die des Alkohols; dieser Geruch ist hier aber deutlicher brenzlich; sie enthalten Kohlensäure. Die Schwierigkeit, mit welcher sich die in einem Gasstrom verflüchtigten Stoffe condensiren lassen, zeigt sich hier in merkwürdiger Weise. Die Essigsäure findet sich bis in der letzten U förmigen mit dem Naphtalin condensirten Flüssigkeit wieder. Sie ist durch vier abgekühlte und sieben Waschflaschen, von denen eine Kali enthält, hindurchgegangen; diese war bis ans Ende der Operation alkalisch geblieben.

Aus diesen Thatsachen geht hervor, dass Substanzen mit niedrigem Aequivalent bei der Destillation durch glühende Röhren dieselben Wasserstoffcarburete, dieselben so beständigen, durch die Hitze so wenig veränderlichen Körper erzeugen, welche wir bei der Destillation complexer Körper, wie der Steinkohle, der fetten Oele, erhalten. Diese Substanzen scheinen demnach

die constanten, wesentlichen Producte eines stickstofffreien organischen Körpers bei jeder Destillation in der Rothglühhitze zu sein. Die Bildung dieser Producte kann nur in Folge einer eigenthümlichen Verwandtschaft, einer besondern molekulären Complication vor sich gehen. Ihre Formel scheint sich nicht so einfach aus der Formel des zusammengesetzten Körpers ableiten zu lassen. Die Bildung dieser Körper beweist übrigens nicht die gleiche Wirkung der Destillation in allen Fällen. So geben die Zersetzung des Alkohols und die der Essigsäure ein ganz verschiedenes Resultat. Jene Verbindungen sind wohl wesentliche, aber nicht vorherrschende Producte.

Der mit der Essigsäure angestellte Versuch führt noch zu einem ganz eigenthümlichen Schlusse: dass die Synthesis jener nämlichen Substanzen, das heisst, die theoretische Wiedererzeugung des Naphtalins, Benzins und wahrscheinlich der Phen-säure, indem man von den einfachen Körpern, aus denen sie bestehen, ausgeht, als eine ausgemachte Thatsache ansehen muss. Denn man erhält sie wirklich aus der Essigsäure. Man kann aber auch jetzt die Essigsäure nach mehreren Verfahren darstellen. Ich erwähne hier nur das eine, nach welchen Kolbe den Schwefelkohlenstoff in Chlorkohlenstoff, und diesen in Chloressigsäure verwandelt; letztern hat Melsens durch Behandlung mit Kaliumamalgam in Essigsäure umgewandelt.

XVII.

Ueber die Harze des *Arbol-a-brea* und des *Elemi*.

Von

Sam. Baup.

(*Journ. d. pharm. et de chim.* XX. 321.)

Das mit dem Namen Arbol-a-brea bezeichnete Harz kommt von den Philippinen und ist seit 1820 in Europa eingeführt worden.